

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017874

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-403891
Filing date: 03 December 2003 (03.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2004/017874

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 3 日
Date of Application:

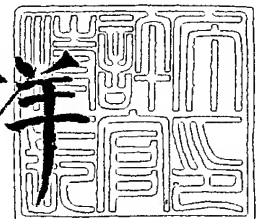
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 3 8 9 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 3 8 9 1]

出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 0 2 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKR03004
【提出日】 平成15年12月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 8/42
C08F 8/12
C08K 3/34
C08K 5/057
C08L 29/04

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内
【氏名】 尾下 竜也

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内
【氏名】 上原 剛毅

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内
【氏名】 中原 淳裕

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内
【氏名】 風藤 修

【発明者】
【住所又は居所】 岐阜県大垣市長松町 8 4 7 番地の 9 2
【氏名】 宮本 岳洋

【特許出願人】
【識別番号】 000001085
【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】
【識別番号】 100107641
【弁理士】
【氏名又は名称】 鎌田 耕一
【電話番号】 06-6316-8750

【選任した代理人】
【識別番号】 100115152
【弁理士】
【氏名又は名称】 黒田 茂

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 226219
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0314536

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基材と、基材の少なくとも一方の面に積層された層とを含むガスバリア性積層体であって、

前記層は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも 1 種の化合物 (L) の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含有する重合体の中和物とを含む組成物からなり、

前記少なくとも 1 つの官能基に含まれる —COO— 基の少なくとも一部が 2 価以上の金属イオンで中和されていることを特徴とするガスバリア性積層体。

【請求項 2】

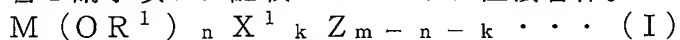
前記少なくとも 1 つの官能基に含まれる —COO— 基の 10 モル % 以上が前記金属イオンによって中和されている請求項 1 に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つの官能基に含まれる —COO— 基の 0.1 ~ 10 モル % が 1 価のイオンによって中和されている請求項 1 または 2 に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 4】

前記化合物 (L) が、以下の化学式 (I) で示される少なくとも 1 種の化合物 (A) を含む請求項 1 に記載のガスバリア性積層体。



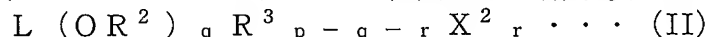
[化学式 (I) 中、M は Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、La または Nd を表す。R¹ はアルキル基を表す。X¹ はハロゲン原子を表す。Z は、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基を表す。m は M の原子価と等しい。n は 0 ~ (m-1) の整数を表す。k は 0 ~ (m-1) の整数を表す。1 ≤ n + k ≤ (m-1) である。]

【請求項 5】

前記化学式 (I) において、カルボキシル基との反応性を有する前記官能基が、エポキシ基および／またはアミノ基である請求項 4 に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 6】

前記化合物 (L) が、前記化合物 (A) と、以下の化学式 (II) で示される少なくとも 1 種の化合物 (B) とからなり、前記化合物 (A) / 前記化合物 (B) のモル比が 0.5 / 99.5 ~ 40 / 60 の範囲である請求項 4 または 5 に記載のガスバリア性積層体。



[化学式 (II) 中、L は Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、La または Nd を表す。R² はアルキル基を表す。R³ はアルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。X² はハロゲン原子を表す。p は L の原子価と等しい。q は 0 ~ p の整数を表す。r は 0 ~ p の整数を表す。1 ≤ q + r ≤ p である。]

【請求項 7】

前記組成物に含まれる無機成分の含有率が 5 ~ 50 重量 % である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 8】

前記重合体が、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸から選ばれる少なくとも 1 種の重合体である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 9】

前記金属イオンが、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび亜鉛イオンから選ばれる少なくとも 1 つのイオンである請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 10】

前記組成物が、ポリアルコール類をさらに含有する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の

ガスバリア性積層体。

【請求項 11】

前記中和物／前記ポリアルコール類の重量比が 10／90～99.5／0.5 である請求項 10 に記載のガスバリア性積層体。

【請求項 12】

ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも 1 つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも 1 種の化合物 (L) の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を含有する重合体とを含む組成物からなる層を基材上に形成する第 1 の工程と、

前記層を、2 価以上の金属イオンを含む溶液に接触させる第 2 の工程とを含むことを特徴とするガスバリア性積層体の製造方法。

【請求項 13】

前記第 2 の工程において、前記少なくとも 1 つの官能基に含まれる $-COO-$ 基の 10 モル％以上を前記 2 価以上の金属イオンで中和する請求項 12 に記載のガスバリア性積層体の製造方法。

【請求項 14】

前記化合物 (L)、前記化合物 (L) の部分加水分解物、前記化合物 (L) の完全加水分解物、前記化合物 (L) の部分加水分解縮合物および前記化合物 (L) の完全加水分解物の一部が縮合したものから選ばれる少なくとも 1 つの金属元素含有化合物と前記重合体とを含む溶液 (S) を調製する工程と、前記溶液 (S) を前記基材に塗工して乾燥させることによって前記層を形成する工程とを含む請求項 12 に記載のガスバリア性積層体の製造方法。

【請求項 15】

前記溶液 (S) 中の前記重合体において、前記少なくとも 1 つの官能基に含まれる $-COO-$ 基の 0.1～10 モル％が 1 価のイオンによって中和されている請求項 12 に記載のガスバリア性積層体の製造方法。

【請求項 16】

前記第 1 の工程ののちであって前記第 2 の工程の前および／または後に、前記層を 120～240℃の温度で熱処理する工程をさらに含む請求項 12～15 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性積層体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ガスバリア性積層体およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性積層体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

食品や様々な物品を包装するための包装材料には、ガスバリア性、特に酸素バリア性が要求されることが多い。これは、酸素等によって包装内容物が酸化劣化する等の影響を防ぐためである。特に食品の包装では、酸素が存在することによって微生物が繁殖し、内容物が腐敗するといった問題がある。このため、従来の包装材料では、酸素の透過を防ぐガスバリア層を設け、酸素等の透過を防止している。

【0003】

このようなガスバリア層としては、たとえば、金属箔や金属または金属化合物の蒸着層を使用することができ、一般的には、アルミニウム箔、アルミニウム蒸着層、酸化ケイ素蒸着層、酸化アルミニウム蒸着層等が使用されている。しかし、アルミニウム箔やアルミニウム蒸着層といった金属層は、包装内容物が見えないこと、廃棄性に劣ること等の欠点がある。また、酸化ケイ素蒸着層や酸化アルミニウム蒸着層等の金属化合物層は、包装材料の変形や落下、輸送時の衝撃などでガスバリア性が著しく低下するなどの欠点がある。

【0004】

また、ガスバリア層として、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等の、ガスバリア性に優れたビニルアルコール系重合体からなる層が用いられることもある。これらのビニルアルコール系重合体からなる層は透明であり、廃棄面での問題も少ないという利点があるため、用途範囲が広まりつつある。

【0005】

上記ビニルアルコール系重合体は、分子中の水酸基同士が水素結合することによって結晶化してガスバリア性を発揮する。このため、従来のビニルアルコール系重合体は、乾燥した状態では高いガスバリア性を示すものの、水蒸気等の影響で吸湿した状態では、水素結合が弛み、ガスバリア性が低下する傾向がある。従って、ポリビニルアルコール等のビニルアルコール系重合体では、高度なガスバリア性を高湿度下において発揮させることは難しい。

【0006】

また、ガスバリア性材料として、金属アルコキシド（たとえばテトラメトキシシラン）の加水分解縮合物と高分子化合物とを含む材料が研究されている（たとえば特許文献1、2および3）。

【特許文献1】特開2002-326303号公報

【特許文献2】特開平7-118543号公報

【特許文献3】特開2000-233478号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、食品包装材料に内容物を充填した後に、熱水中に浸漬して殺菌処理を行うレトルト食品が増加している。このような状況の中で、内容物が充填された食品包装材料が落下した時の破袋強度、熱水中で殺菌したのちの酸素バリア性、消費者に届くまでの高湿度下での酸素バリア性など、レトルト食品用包装材料に要求される性能の水準は、さらに高くなっている。特に、湿度に依存せずに高い酸素バリア性を発現し、レトルト処理を施したのちでも高い酸素バリア性を発現し、且つ強度および透明性に優れた包装材料が求められているが、上記従来の技術では、このような要求を十分に満足することができなかった。

【0008】

このような状況に鑑み、本発明は、湿度に依存せずに高い酸素バリア性を発現し、レト

ルト処理を施したのちでも高い酸素バリア性を発現し、且つ強度および透明性に優れたガスバリア性積層体を提供することを第1の目的とする。また、本発明は、そのようなガスバリア性積層体を工業的に有利に製造できる方法を提供することを第2の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、金属アルコキシドの加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体とを含む組成物からなる層をガスバリア層として有する積層体を、2価以上の金属イオンを含む溶液に浸漬して、該重合体中の上記した官能基を中和することによって、該組成物からなる層の特性が飛躍的に向上することを見出した。そして、さらに検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明のガスバリア性積層体は、基材と、基材の少なくとも一方の面に積層された層とを含むガスバリア性積層体であって、前記層は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物とを含む組成物からなり、前記少なくとも1つの官能基に含まれる-COO-基の少なくとも一部が2価以上の金属イオンで中和されていることを特徴とする。

【0011】

また、ガスバリア性積層体を製造するための本発明の方法は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体とを含む組成物からなる層を基材上に形成する第1の工程と、前記層を、2価以上の金属イオンを含む溶液に接触させる第2の工程とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、湿度に依存せずに高い酸素バリア性を発現し、レトルト処理を施したのちでも高い酸素バリア性を発現し、且つ強度および透明性に優れたガスバリア性積層体を得られる。このガスバリア性積層体は、本発明の製造方法によって工業的に容易に製造できる。このガスバリア性積層体は、食品、医薬、医療器材、機械部品、衣料等の包装材料として有効に使用され、その中でも高湿条件下でのガスバリア性が要求されるような食品包装用途に特に有効に使用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0014】

本発明のガスバリア性積層体は、基材と、基材の少なくとも一方の面に積層されたガスバリア層とを含む。そのガスバリア層は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基(原子団)が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物(L)の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物とを含む組成物からなる。そして、上記少なくとも1つの官能基に含まれる-COO-基の少なくとも一部は、2価以上の金属イオンで中和されている。換言すれば、上記少なくとも1つの官能基の少なくとも一部は、2価以上の金属イオンと塩を構成している。

【0015】

化合物(L)には、以下で説明する化合物(A)および/または化合物(B)の少なくとも1種を適用できる。以下、化合物(A)および化合物(B)について説明する。

【0016】

化合物 (A) は、次に示す化学式 (I) で表される少なくとも 1 種の化合物である。
 $M(OR^1)_n X^1_k Z_{m-n-k} \cdots$ (I)

化学式 (I) 中、M は、Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、La および Nd から選択される原子を表す。M は、好ましくは Si、Al、Ti または Zr であり、特に好ましくは Si である。また、化学式 (I) 中、 R^1 はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基であり、好ましくは、メチル基またはエチル基である。また、化学式 (I) 中、 X^1 はハロゲン原子を表す。 X^1 が表すハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられるが、塩素原子が好ましい。また、化学式 (I) 中、Z は、カルボキシル基との反応性を有する官能基で置換されたアルキル基を表す。ここで、カルボキシル基との反応性を有する官能基としては、エポキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子、メルカプト基、オキサゾリン基またはカルボジイミド基などが挙げられるが、エポキシ基、アミノ基またはハロゲン原子が好ましい。このような官能基で置換されるアルキル基としては、前出のものを例示することができる。また、化学式 (I) 中、*m* は金属元素 M の原子価と等しい。化学式 (I) 中、*n* は 0 ~ (*m* - 1) の整数を表す。また、化学式 (I) 中、*k* は 0 ~ (*m* - 1) の整数を表し、 $1 \leq n + k \leq (m - 1)$ である。

【0017】

化合物 (A) の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -ブromoプロピルトリメトキシシラン、 γ -ブromoプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。好ましい化合物 (A) としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【0018】

また、化合物 (B) は次の化学式 (II) で表される少なくとも 1 種の化合物である。
 $L(OR^2)_q R^3_{p-q-r} X^2_r \cdots$ (II)

化学式 (II) 中、L は、Si、Al、Ti、Zr、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Ga、Y、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、La および Nd から選択される原子を表すが、好ましくは Si、Al、Ti または Zr であり、特に好ましくは Si、Al または Ti である。また、化学式 (II) 中、 R^2 は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基を表すが、好ましくは、メチル基またはエチル基である。また、化学式 (II) 中、 X^2 はハロゲン原子を表す。 X^2 が表すハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられるが塩素原子が好ましい。また、化学式 (II) 中、 R^3 は、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはアルケニル基を表す。 R^3 が表すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基などが挙げられる。また、 R^3 が表すアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、トリチル基などが挙げられる。また、 R^3 が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基などが挙げられる。また、 R^3 が表すアルケニル基としては、ビニル基、アリル基などが挙げられる。さらに、化学式 (II) 中、*p* は金属元素 L の原子価と等しい。化学式 (II) 中、*q* は 0 ~ *p* の整数を表す。また、化学式 (II) 中、*r* は 0 ~ *p* の整数を表し、 $1 \leq q + r \leq p$ である。

【0019】

化学式 (I) および (II) において、M と L とは同じであってもよいし異なってもよい。また、 R^1 と R^2 とは同じであってもよいし異なってもよい。

【0020】

化合物(B)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、クロロトリメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジクロロジエトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリクロロエトキシシラン等のシリコンアルコキシド；ビニルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、テトラブプロモシラン等のハロゲン化シラン；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン等のアルコキシチタン化合物；テトラクロロチタン等のハロゲン化チタン；トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、メチルジイソプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、ジエトキシアルミニウムクロリド等のアルコキシアルミニウム化合物；テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、メチルトリイソプロポキシジルコニウム等のアルコキシジルコニウム化合物等が挙げられる。

【0021】

本発明のガスバリア性積層体のガスバリア層を構成する組成物は、化合物(L)の加水分解縮合物を含む。化合物(L)が加水分解されることによって、化合物(L)のハロゲンおよびアルコキシ基の少なくとも一部が水酸基に置換される。さらに、その加水分解物が縮合することによって、金属元素が酸素を介して結合された化合物が形成される。この縮合が繰り返されると、実質的に金属酸化物とみなしうる化合物となる。

【0022】

ガスバリア層に含まれる、化合物(L)の加水分解縮合物は、以下で定義される縮合度Pが65~99%であることが好ましく、70~99%であることがより好ましく、75~99%であることがさらに好ましい。化合物(L)の加水分解縮合物における縮合度P(%)は、以下のようにして算出されるものである。

【0023】

化合物(L)の1分子中のアルコキシ基とハロゲン原子の合計数をaとし、該化合物(L)の加水分解縮合物中、縮合したアルコキシ基とハロゲン原子の合計がi(個)である化合物(L)の割合が、全化合物(L)中の y_i (%)である時、iが1~aの整数(1とaを含む)のそれぞれの値について $\{(i/a) \times y_i\}$ を算出し、それらを加算する。すなわち、縮合度P(%)は、以下の数式で定義される。

【0024】

【数1】

$$P = \sum_{i=1}^a \{(i/a) \times y_i\}$$

上記した y_i の値は、ガスバリア層中の化合物(L)の加水分解縮合物については固体のNMR(DD/MAS法)等によって測定することができる。

【0025】

該加水分解縮合物は、化合物(L)、化合物(L)が部分的に加水分解したもの、化合物(L)が完全に加水分解したもの、化合物(L)が部分的に加水分解、縮合したもの、化合物(L)が完全に加水分解しその一部が縮合したもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどを原料として、たとえば公知のゾルゲル法で用いられる手法で製造できる。これらの原料は、公知の方法で製造してもよいし、市販されているものを用いてもよい。特に限定はないが、たとえば2~10個程度の分子が加水分解、縮合して得られる縮合物を、原料として用いることができる。具体的には、たとえば、テトラメトキシシランを加水分解、縮合させて、2~10量体の線状縮合物としたものなどを原料として用いることができる。

【0026】

ガスバリア層を構成する組成物における化合物(L)の加水分解縮合物において縮合さ

れる分子の数は、加水分解、縮合に際して使用する、水の量、触媒の種類や濃度、加水分解縮合を行う温度などによって制御できる。

【0027】

化合物 (L) の加水分解縮合物の製造方法に特に限定はないが、ゾルゲル法の代表的な一例では、上記した原料に水と酸とアルコールとを加えることによって、加水分解および縮合を行う。

【0028】

以下では、化合物 (L) を金属アルコキシド (アルコキシ基が結合した金属を含む化合物) として説明する場合があるが、金属アルコキシドに代えて、ハロゲンが結合した金属を含む化合物を用いてもよい。

【0029】

化合物 (L) は、上述したように、化合物 (A) および／または化合物 (B) の少なくとも1種とすることができ、化合物 (L) が、化合物 (A) のみを含むか、または化合物 (A) と化合物 (B) の両方を含む場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性が良好となるため、好ましい。そして、化合物 (L) が、実質的に、化合物 (A) と化合物 (B) の両方からなり、さらに化合物 (A) / 化合物 (B) のモル比が 0.5 / 99.5 ~ 40 / 60 の範囲にあることがより好ましい。化合物 (A) と化合物 (B) とをこの比率で併用する場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性、引張り強伸度などの力学的物性、外観、取り扱い性などの性能が優れる。化合物 (A) / 化合物 (B) のモル比は、3 / 97 ~ 40 / 60 の範囲であることがより好ましく、5 / 95 ~ 30 / 70 の範囲であることがさらに好ましい。

【0030】

ガスバリア層を構成する組成物は、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物を含む。該組成物における、重合体の中和物の含有率は、特に限定はなく、たとえば25重量% ~ 95重量%の範囲とすることができ、この重合体の中和物は、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含む重合体 (以下、カルボン酸含有重合体という場合がある) に対して、上記少なくとも1つの官能基の少なくとも一部を2価以上の金属イオンで中和することによって得られる重合体である。カルボン酸含有重合体は、重合体1分子中に、2個以上のカルボキシル基または1個以上のカルボン酸無水物基を有する。具体的には、アクリル酸単位、メタアクリル酸単位、マレイン酸単位、イタコン酸単位などの、カルボキシル基を1個以上有する構造単位を重合体1分子中に2個以上含有する重合体を用いることができる。また、無水マレイン酸単位や無水フタル酸単位などのカルボン酸無水物の構造を有する構造単位を含有する重合体を用いることもできる。カルボキシル基を1個以上有する構造単位および／またはカルボン酸無水物の構造を有する構造単位 (以下、両者をまとめてカルボン酸含有単位 (C) と略記する場合がある) は、1種類でもよいし、2種類以上含まれていてもよい。

【0031】

また、カルボン酸含有重合体の全構造単位に占めるカルボン酸含有単位 (C) の含有率を10モル%以上とすることによって、高湿度下でのガスバリア性が良好なガスバリア性積層体を得られる。この含有率は、20モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましく、70モル%以上であることが特に好ましい。なお、カルボン酸含有重合体が、カルボキシル基を1個以上含有する構造単位と、カルボン酸無水物の構造を有する構造単位の両方を含む場合、両者の合計が上記の範囲であればよい。

【0032】

カルボン酸含有重合体が含有していてもよい、カルボン酸含有単位 (C) 以外の他の構造単位は、特に限定されないが、アクリル酸メチル単位、メタアクリル酸メチル単位、アクリル酸エチル単位、メタアクリル酸エチル単位、アクリル酸ブチル単位、メタアクリル酸ブチル単位等の (メタ) アクリル酸エステル類から誘導される構造単位；ギ酸ビニル単位、酢酸ビニル単位などのビニルエステル類から誘導される構造単位；スチレン単位、p

ースチレンスルホン酸単位；エチレン単位、プロピレン単位、イソブチレン単位などのオレフィン類から誘導される構造単位などから選ばれる1種類以上の構造単位を挙げることができる。カルボン酸含有重合体が、2種類以上の構造単位を含有する場合、該カルボン酸含有重合体は、交互共重合体の形態、ランダム共重合体の形態、ブロック共重合体の形態、さらにはテーパー型の共重合体の形態のいずれであってもよい。

【0033】

カルボン酸含有重合体の好ましい例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ（アクリル酸／メタクリル酸）を挙げることができる。カルボン酸含有重合体は、1種類であってもよいし、2種類以上の重合体の混合物であってもよい。たとえば、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種の重合体を用いてもよい。また、上記した他の構造単位を含有する場合の具体例としては、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸交互共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体のケン化物などが挙げられる。

【0034】

カルボン酸含有重合体の分子量は特に制限されないが、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性が優れる点、および落下衝撃強さなどの力学的物性が優れる点から、数平均分子量が5,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましく、20,000以上であることがさらに好ましい。カルボン酸含有重合体の分子量の上限は特に制限がないが、一般的には1,500,000以下である。

【0035】

また、カルボン酸含有重合体の分子量分布も特に制限されるものではないが、ガスバリア性積層体のヘイズなどの表面外観、および後述する溶液（S）の貯蔵安定性などが良好となる観点から、カルボン酸含有重合体の重量平均分子量／数平均分子量の比で表される分子量分布は1～6の範囲であることが好ましく、1～5の範囲であることがより好ましく、1～4の範囲であることがさらに好ましい。

【0036】

本発明のガスバリア性積層体のガスバリア層を構成する重合体は、カルボン酸含有重合体のカルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基（以下、官能基（F）という場合がある）の少なくとも一部を2価以上の金属イオンで中和して得られる。換言すれば、この重合体は、2価以上の金属イオンで中和されたカルボキシル基を含む。

【0037】

ガスバリア層を構成する重合体は、官能基（F）に含まれる-COO-基のたとえば10モル％以上（たとえば15モル％以上）が、2価以上の金属イオンで中和されている。なお、カルボン酸無水物基は、-COO-基を2つ含んでいるとみなす。すなわち、aモルのカルボキシル基とbモルのカルボン酸無水物基とが存在する場合、それに含まれる-COO-基は、全体で（a+2b）モルである。官能基（F）に含まれる-COO-基のうち、2価以上の金属イオンで中和されている割合は、好ましくは20モル％以上であり、より好ましくは30モル％以上であり、さらに好ましくは40モル％以上であり、特に好ましくは50モル％以上（たとえば60モル％以上）である。官能基（F）に含まれる-COO-基のうち、2価以上の金属イオンで中和されている割合の上限は、特に制限はないが、たとえば、95モル％以下とすることができる。カルボン酸含有重合体中のカルボキシル基および／またはカルボン酸無水物基が2価以上の金属イオンで中和されることによって、本発明のガスバリア性積層体は、乾燥条件下および高湿条件下の双方において、良好なガスバリア性を示す。

【0038】

官能基（F）の中和度（イオン化度）は、ガスバリア性積層体の赤外吸収スペクトルをATR（全反射測定）法で測定するか、または、ガスバリア性積層体からガスバリア層をかきとり、その赤外吸収スペクトルをKBr法で測定することによって求めることができ

る。中和前（イオン化前）のカルボキシル基またはカルボン酸無水物基の $C=O$ 伸縮振動に帰属されるピークは $1600\text{ cm}^{-1} \sim 1850\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察され、中和（イオン化）された後のカルボキシル基の $C=O$ 伸縮振動は $1500\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観察されるため、赤外吸収スペクトルにおいて両者を分離して評価することができる。具体的には、それぞれの範囲における最大の吸光度からその比を求め、予め作成した検量線を用いてガスバリア性積層体におけるガスバリア層を構成する重合体のイオン化度を算出することができる。なお、検量線は、中和度が異なる複数の標準サンプルについて赤外吸収スペクトルを測定することによって作成できる。

【0039】

官能基（F）を中和する金属イオンは2価以上であることが重要である。官能基（F）が未中和または後述する1価のイオンのみによって中和されている場合には、良好なガスバリア性を有する積層体が得られない。ただし、2価以上の金属イオンに加えて少量の1価のイオン（陽イオン）で官能基（F）が中和されている場合には、ガスバリア性積層体のヘイズが低減して表面の外観が良好となる。このように、本発明は、カルボン酸含有重合体の官能基（F）が2価以上の金属イオンと1価のイオンとの双方で中和される場合を含む。2価以上の金属イオンとしては、たとえば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、2価の鉄イオン、3価の鉄イオン、亜鉛イオン、2価の銅イオン、鉛イオン、2価の水銀イオン、バリウムイオン、ニッケルイオン、ジルコニウムイオン、アルミニウムイオン、チタンイオンなどを挙げることができる。たとえば、2価以上の金属イオンとして、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび亜鉛イオンから選ばれる少なくとも1つのイオンを用いてもよい。

【0040】

本発明においては、カルボン酸含有重合体の官能基（F）（カルボキシル基および／またはカルボン酸無水物）に含まれる $-COO-$ 基の0.1～10モル%が、1価のイオンで中和されていることが好ましい。ただし、1価のイオンによる中和度が高い場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性が低下する。1価イオンによる官能基（F）の中和度は、0.5～5モル%の範囲であることがより好ましく、0.7～3モル%の範囲であることがさらに好ましい。1価のイオンとしては、たとえば、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンなどが挙げられ、アンモニウムイオンが好ましい。

【0041】

ガスバリア層を構成する組成物中の無機成分の含有率は、5～50重量%の範囲であることが、ガスバリア性積層体のガスバリア性が良好となる観点から好ましい。この含有率は、より好ましくは10～45重量%の範囲であり、さらに好ましくは15～40重量%の範囲である。組成物中の無機成分の含有率は、該組成物を調製する際に使用する原料の重量から算出することができる。すなわち、化合物（L）、化合物（L）が部分的に加水分解したもの、化合物（L）が完全に加水分解したもの、化合物（L）が部分的に加水分解縮合したもの、化合物（L）が完全に加水分解し、その一部が縮合したもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどが完全に加水分解・縮合して金属酸化物になったと仮定し、その金属酸化物の重量を算出する。そして算出された金属酸化物の重量を組成物中の無機成分の重量とみなして、無機成分の含有率を算出する。なお、後述するような金属塩、金属錯体、金属酸化物などの無機添加物を加える場合は、加えた無機添加物の重量を、そのまま無機成分の重量に合算する。金属酸化物の重量の算出をより具体的に説明すると、化学式（I）で示される化合物（A）が完全に加水分解、縮合したときには、組成式が、 $MO_{(n+k)} / 2 Z_{m-n-k}$ で表される化合物となる。この化合物のうち $MO_{(n+k)} / 2$ の部分が金属酸化物である。Zについては、無機成分に含めず有機成分であるとみなす。また、化学式（II）で示される化合物（B）が完全に加水分解、縮合したときには、組成式が、 $LO_{(q+r)} / 2 R^3_{p-q-r}$ で表される化合物になる。このうち、 $LO_{(q+r)} / 2$ の部分が金属酸化物である。

【0042】

また、ガスバリア層を構成する組成物は、所望により、本発明の効果を損なわない範囲内において、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩のような有機酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナートのようなアセチルアセトナート金属錯体、チタノセンなどのシクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物、架橋剤、ポリアルコール類またはそれ以外的高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を含有していてもよい。また、ガスバリア層を構成する組成物は、上記金属アルコキシドを湿式で加水分解、縮合して製造した金属酸化物の微粉末；金属アルコキシドを乾式で加水分解、縮合又は燃焼して調製した金属酸化物の微粉末；水ガラスから調製したシリカ微粉末などを含有していてもよい。

【0043】

本発明のガスバリア性積層体におけるガスバリア層を構成する組成物に、ポリアルコール類を含有させることによって、ガスバリア性積層体の表面外観が良好となる。より具体的には、ポリアルコール類を含有させることによって、ガスバリア性積層体の製造時に、ガスバリア層にクラックが発生しにくくなり、表面外観が良好なガスバリア性積層体が得られる。

【0044】

本発明に用いるそのようなポリアルコール類とは、分子内に少なくとも2個以上の水酸基を有する化合物であって、低分子量の化合物から高分子量の化合物までを包含する。好ましくは、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分けん化物、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、でんぷんなどの多糖類、でんぷんなどの多糖類から誘導される多糖類誘導体などの高分子量化合物である。

【0045】

上記したポリアルコール類の使用量は、カルボン酸含有重合体／ポリアルコール類の重量比が10／90～99．5／0．5の範囲であることが好ましい。該重量比は、より好ましくは30／70～99／1、さらに好ましくは50／50～99／1、最も好ましくは70／30～98／2の範囲である。

【0046】

本発明のガスバリア性積層体では、基材の少なくとも一方の面に、上記した化合物（L）の加水分解縮合物とカルボキシル基含有重合体の中和物とを含む組成物からなるガスバリア層が形成される。このガスバリア層は、基材の一方の面のみに形成されていてもよいし、両方の面に形成されてもよい。基材の両方の面にガスバリア層を形成した積層体は、他のフィルムを貼り合わせるなどの後加工がしやすいという利点がある。

【0047】

ガスバリア層の厚さは特に制限されないが、0．1 μm ～100 μm の範囲にあることが好ましい。0．1 μm よりも薄い場合には、ガスバリア性積層体のガスバリア性が不十分となる場合がある。また、100 μm よりも厚い場合には、ガスバリア性積層体の加工時、運搬時、使用時にガスバリア層にクラックが入り易くなる場合がある。ガスバリア層の厚さは、0．1 μm ～50 μm の範囲であることがより好ましく、0．1 μm ～20 μm の範囲であることがさらに好ましい。

【0048】

本発明のガスバリア性積層体を構成する基材としては、様々な材料からなる基材を用いることができる。たとえば、熱可塑性樹脂フィルムや熱硬化性樹脂フィルムといったフィルム；布帛や紙類等の繊維集合体；木材；金属酸化物や金属などからなる所定形状のフィルムを用いることができる。中でも熱可塑性樹脂フィルムは、食品包装材料に用いられるガスバリア性積層体の基材として特に有用である。なお、基材は複数の材料からなる多層構成のものであってもよい。

【0049】

熱可塑性樹脂フィルムとしては、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリ

オレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体などのポリエステル系樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアリレート、再生セルロース、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アイオノマー樹脂等を成形加工したフィルムを挙げることができる。食品包装材料に用いられる積層体の基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、またはナイロン66からなるフィルムが好ましい。

【0050】

本発明のガスバリア性積層体は、基材およびガスバリア層に加えて、他の層（たとえば熱可塑性樹脂フィルムや紙）を含んでもよい。このような他の層を加えることによって、ガスバリア性積層体にヒートシール性を付与したり、ガスバリア性積層体の力学的物性を向上させたりすることができる。

【0051】

基材に熱可塑性樹脂フィルムを用いる場合の本発明のガスバリア性積層体の具体例を以下に示す。なお、以下の具体例では、記載を簡略化するために「フィルム」の表記を省略して材料のみを記載した。

【0052】

本発明のガスバリア性積層体の構成は、たとえば、ガスバリア層／ポリエステル／ポリアミド／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリエステル／ガスバリア層／ポリアミド／ポリオレフィン、ポリエステル／ガスバリア層／ポリアミド／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／ポリエステル／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／ガスバリア層／ポリエステル／ポリオレフィン、ポリアミド／ガスバリア層／ポリエステル／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリオレフィン／ポリアミド／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリオレフィン／ガスバリア層／ポリアミド／ポリオレフィン、ポリオレフィン／ガスバリア層／ポリアミド／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリオレフィン／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリオレフィン／ガスバリア層／ポリオレフィン、ポリオレフィン／ガスバリア層／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリエステル／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリエステル／ガスバリア層／ポリオレフィン、ポリエステル／ガスバリア層／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／ガスバリア層／ポリオレフィン、ポリアミド／ガスバリア層／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／ガスバリア層／ポリオレフィン、ポリアミド／ガスバリア層／ポリオレフィン、ガスバリア層／ポリアミド／紙、ガスバリア層／ポリアミド／紙、ガスバリア層／ポリオレフィン／紙などである。ガスバリア性積層体のヒートシール性や力学的特性などの観点からは、ポリオレフィンとしてはポリプロピレンまたはポリエチレンが好ましく、ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましく、ポリアミドとしてはナイロン6が好ましい。なお、必要に応じて、各層の間に、アンカーコート層や接着剤層といった他の層を設けてもよい。

【0053】

以下、本発明のガスバリア性積層体を製造するための方法について説明する。この方法によれば、本発明のガスバリア性積層体を容易に製造できる。本発明の製造方法に用いられる材料、および積層体の構成は、上述したものと同様であるので、重複する部分については説明を省略する場合がある。

【0054】

本発明の製造方法では、まず、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物（L）の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体（カルボン酸含有重合体）とを含む組成物からなる層を基材上に形成する（第1の工程）。第1の工程は、たとえば、化合物（L）、化合物（L）が部分的に加水分解したもの、化合物（L）が完全に加水分解したもの、化合物（L）が部分的に加水分

解縮合したもの、および、化合物 (L) が完全に加水分解し、その一部が縮合したものから選ばれる少なくとも 1 つの金属元素含有化合物とカルボン酸含有重合体とを含む溶液 (S) を調製する工程と、溶液 (S) を基材に塗工して乾燥させて上記した成分を含有する層を形成する工程とによって、実施することができる。溶液 (S) の乾燥は、溶液 (S) に含まれる溶媒を除去することによって実施することができる。

【0055】

なお、溶液 (S) に含まれるカルボン酸含有重合体においては、上述したように、官能基 (F) に含まれる $-COO-$ 基の一部 (たとえば 0.1 ~ 10 モル%) が 1 価のイオンによって中和されていてもよい。

【0056】

次に、基材上に形成した層を、2 価以上の金属イオンを含む溶液に接触させる (第 2 の工程。以下、この工程をイオン化工程という場合がある)。第 2 の工程によって、層中のカルボン酸含有重合体に含まれる官能基 (F) (カルボン酸および/またはカルボン酸無水物) の少なくとも一部が 2 価の金属イオンで中和される。このとき、2 価の金属イオンで中和される割合 (イオン化度) は、金属イオンを含む溶液の温度、金属イオン濃度、および金属イオンを含む溶液への浸漬時間といった条件を変更することによって調整できる。

【0057】

第 2 の工程は、たとえば、形成した層に 2 価以上の金属イオンを含む溶液を吹きつけた、り、基材と基材上の層とをともに 2 価以上の金属イオンを含む溶液に浸漬したりすることによって行うことができる。

【0058】

なお、以下では、イオン化工程前の積層体を積層体 (A) といい、イオン化工程後の積層体を積層体 (B) という場合がある。

【0059】

溶液 (S) は、化合物 (L)、化合物 (L) が部分的に加水分解したもの、化合物 (L) が完全に加水分解したもの、化合物 (L) が部分的に加水分解縮合したもの、および、化合物 (L) が完全に加水分解し、その一部が縮合したものから選ばれる少なくとも 1 つの金属元素含有化合物 (以下では、「化合物 (L) 系成分」という場合がある。)、カルボン酸含有重合体、および溶媒を用いて調製することができる。たとえば、(1) カルボン酸含有重合体を溶解させた溶媒に、化合物 (L) 系成分を添加して混合する方法を採用できる。また、(2) カルボン酸含有重合体を溶解させた溶媒に、化合物 (L) 系成分である化合物 (A) を加え、その後、化合物 (L) 系成分を添加して混合する方法も採用できる。また、(3) 溶媒存在下または無溶媒下で化合物 (L) 系成分からオリゴマー (加水分解縮合物の 1 種) を調製し、このオリゴマーに、カルボン酸含有重合体を溶解させた溶液を混合する方法も採用できる。なお、化合物 (L) 系成分やそのオリゴマーは、単独で溶媒に加えてもよいし、それらを溶解させた溶液の形態で溶媒に加えてもよい。

【0060】

溶液 (S) の調製方法として上記の調製方法 (3) を用いることによって、ガスバリア性が特に高いガスバリア性積層体が得られる。以下、調製方法 (3) について、より具体的に説明する。

【0061】

調製方法 (3) は、カルボン酸含有重合体を溶媒に溶解して溶液を調製する工程 (S t 1) と、化合物 (L) 系成分を特定の条件下で加水分解、縮合させてオリゴマーを調製する工程 (S t 2) と、工程 (S t 1) で得られる溶液と工程 (S t 2) で得られるオリゴマーとを混合する工程 (S t 3) とを含む。

【0062】

工程 (S t 1) において、カルボン酸含有重合体を溶解させるために使用される溶媒は、カルボン酸含有重合体の種類に応じて選択すればよい。たとえば、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸などの水溶性の重合体の場合には、水が好適である。イソブチレン-無水

マレイン酸共重合体やスチレン-無水マレイン酸共重合体などの重合体の場合には、アンモニア、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ性物質を含有する水が好適である。また、工程 (S t 1) においては、カルボン酸含有重合体の溶解の妨げにならない限り、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタンなどを併用することも可能である。

【0063】

工程 (S t 2) においては、化合物 (L) 系成分、酸触媒、水および必要に応じて有機溶媒を含む反応系中において、化合物 (L) 系成分を加水分解、縮合させてオリゴマーを得ることが好ましい。具体的には、公知のゾルゲル法で用いられている手法を適用できる。化合物 (L) 系成分として、化合物 (L) を用いると、ガスバリア性がより高いガスバリア積層体が得られる。

【0064】

工程 (S t 2) で用いられる酸触媒としては、公知の酸触媒を用いることができ、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、*p*-トルエンスルホン酸、安息香酸、酢酸、乳酸、酪酸、炭酸、シュウ酸、マレイン酸等を用いることができる。その中でも塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、乳酸、酪酸が特に好ましい。酸触媒の好ましい使用量は、使用する触媒の種類によって異なるが、化合物 (L) 系成分の金属原子 1 モルに対して、 $1 \times 10^{-5} \sim 10$ モルの範囲であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 5$ モルの範囲であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-4} \sim 1$ モルの範囲であることがさらに好ましい。酸触媒の使用量がこの範囲にある場合、ガスバリア性が高いガスバリア性積層体が得られる。

【0065】

また、工程 (S t 2) における水の好ましい使用量は、化合物 (L) 系成分の種類によって異なるが、化合物 (L) 系成分のアルコキシ基またはハロゲン原子（両者が混在する場合はその合計）1 モルに対して、 $0.05 \sim 10$ モルの範囲であることが好ましく、 $0.1 \sim 4$ モルの範囲であることがより好ましく、 $0.2 \sim 3$ モルの範囲であることがさらに好ましい。水の使用量がこの範囲にある場合、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性が特に優れる。なお、工程 (S t 2) において、塩酸のように水を含有する成分を使用する場合には、その成分によって導入される水の量も考慮して水の使用量を決定することが好ましい。

【0066】

さらに、工程 (S t 2) の反応系においては、必要に応じて有機溶媒を使用してもよい。使用される有機溶媒は化合物 (L) 系成分が溶解する溶媒であれば特に限定されない。たとえば、有機溶媒として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノール等のアルコール類が好適に用いられ、化合物 (L) 系成分が含有するアルコキシ基と同種の分子構造（アルコキシ成分）を有するアルコールがより好適に用いられる。具体的には、テトラメトキシシランに対してはメタノールが好ましく、テトラエトキシシランに対してはエタノールが好ましい。有機溶媒の使用量は、特に限定されないが、化合物 (L) 系成分の濃度が $1 \sim 90$ 重量%、より好ましくは $10 \sim 80$ 重量%、さらに好ましくは $10 \sim 60$ 重量%となる量であることが好ましい。

【0067】

工程 (S t 2) において、反応系中において化合物 (L) 系成分の加水分解、縮合を行う際に、反応系の温度は必ずしも限定されるものではないが、通常 $2 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $4 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲であり、さらに好ましくは $6 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲である。反応時間は触媒の量、種類等の反応条件に応じて相違するが、通常 $0.01 \sim 60$ 時間の範囲であり、好ましくは $0.1 \sim 12$ 時間の範囲であり、より好ましくは $0.1 \sim 6$ 時間の範囲である。また、反応系の雰囲気は、必ずしも限定されるものではなく、空気雰囲気

、二酸化炭素雰囲気、窒素気流下、アルゴン雰囲気といった雰囲気を採用することができる。

【0068】

工程 (St 2) において、化合物 (L) 系成分は、全量を一度に反応系に添加してもよいし、少量ずつ何回かに分けて反応系に添加してもよい。いずれの場合でも、化合物 (L) 系成分の使用量の合計が、上記の好適な範囲を満たしていることが好ましい。工程 (St 2) によって調製されるオリゴマーは、前記した縮合度 P で表示すると 25~60% 程度の縮合度を有していることが好ましい。

【0069】

工程 (St 3) においては、化合物 (L) 系成分から誘導されるオリゴマーと、カルボン酸含有重合体を含む溶液とを混合することによって溶液 (S) を調製する。溶液 (S) の保存安定性、および得られるガスバリア性積層体のガスバリア性の観点から、溶液 (S) の pH は 1.0~7.0 の範囲であることが好ましく、1.0~6.0 の範囲であることがより好ましく、1.5~4.0 の範囲であることがさらに好ましい。

【0070】

溶液 (S) の pH は、公知の方法で調整でき、たとえば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、酪酸、硫酸アンモニウム等の酸性化合物や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリメチルアミン、ピリジン、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性化合物を添加することによって調整できる。このとき、溶液中に 1 価の陽イオンをもたらし塩基性化合物を用いると、カルボン酸含有重合体のカルボキシ基および／またはカルボン酸無水物基の一部を 1 価のイオンで中和することができるという効果が得られる。

【0071】

工程 (St 3) で調製される溶液 (S) は、時間の経過とともに状態が変化し、最終的にはゲル状の組成物となる。溶液 (S) がゲル状になるまでの時間は、溶液 (S) の組成に依存する。基材に溶液 (S) を安定的に塗工するためには、溶液 (S) は、長時間にわたってその粘度が安定し、その後、徐々に粘度上昇するようなものであることが好ましい。溶液 (S) は、化合物 (L) 系成分の全量を添加した時を基準として、25℃で2日間静置した後においても、ブルックフィールド粘度計 (B 型粘度計: 60 rpm) で測定した粘度が $1 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下 (より好ましくは $0.1 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.05 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下) となるように組成を調整することが好ましい。また、溶液 (S) は、25℃で10日間静置した後においても、その粘度が $1 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下 (より好ましくは $0.1 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.05 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下) となるように組成を調整することがより好ましい。また、溶液 (S) は、50℃で10日間静置した後においても、その粘度が $1 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下 (より好ましくは $0.1 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下で、特に好ましくは $0.05 \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ 以下) となるように組成を調整することがさらに好ましい。溶液 (S) の粘度が上記の範囲にある場合、貯蔵安定性に優れるとともに、得られるガスバリア性積層体のガスバリア性がより良好になることが多い。

【0072】

溶液 (S) の粘度が上記範囲内になるように調整するには、例えば、固形分の濃度を調整する、pH を調整する、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、ベントナイト、トラガントゴム、ステアリン酸塩、アルギン酸塩、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどの粘度調節剤を添加するといった方法を用いることができる。

【0073】

また、基材への溶液 (S) の塗工を容易にするために、溶液 (S) の安定性が阻害されない範囲で、溶液 (S) に均一に混合することができる有機溶剤を溶液 (S) に添加してもよい。添加可能な有機溶剤としては、たとえば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグ

リコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

【0074】

また、溶液（S）は、所望により、本発明の効果を損なわない範囲内において、炭酸塩、塩酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩のような無機酸金属塩；シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、ステアリン酸塩のような有機酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナートのようなアセチルアセトナート金属錯体、チタノセンなどのシクロペンタジエニル金属錯体、シアノ金属錯体等の金属錯体；層状粘土化合物、架橋剤、上述したポリアルコール類、及びそれ以外の高分子化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤等を含んでいてもよい。また、溶液（S）は、上記金属アルコキシドを湿式で加水分解、重縮合して製造した金属酸化物の微粉末；金属アルコキシドを乾式で加水分解、重縮合又は燃烧して調製した金属酸化物の微粉末；水ガラスから調製したシリカ微粉末などを含んでいてもよい。

【0075】

なお、溶液（S）に添加するポリアルコール類の量は、カルボン酸含有重合体／ポリアルコール類の重量比が10／90～99．5／0．5の範囲であることが好ましい。該重量比の範囲は、より好ましくは30／70～99／1、さらに好ましくは50／50～99／1、最も好ましくは70／30～98／2である。

【0076】

工程（S t 3）で調製された溶液（S）は、基材の少なくとも一方の面に塗工される。溶液（S）を塗工する前に、基材の表面を公知のアンカーコーティング剤で処理するか、基材の表面に公知の接着剤を塗布してもよい。溶液（S）を基材に塗工する方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。好ましい方法としては、たとえば、キャスト法、ディッピング法、ロールコーティング法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、リバースコート法、スプレーコート法、キットコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法、チャンバードクター併用コート法、カーテンコート法などが挙げられる。

【0077】

溶液（S）を基材上に塗工した後、溶液（S）に含まれる溶媒を除去することによって、イオン化工程前の積層体（積層体（A））が得られる。溶媒の除去の方法は特に制限がなく、公知の方法を適用できる。具体的には、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法などの方法を単独で、または組み合わせて適用できる。乾燥温度は、基材の流動開始温度よりも15～20℃以上低く、かつカルボン酸含有重合体の熱分解開始温度よりも15～20℃以上低い温度であれば特に制限されない。乾燥温度は、80℃～200℃の範囲が好ましく、100～180℃の範囲がより好ましく、110～180℃の範囲がさらに好ましい。溶媒の除去は、常圧下または減圧下のいずれで実施してもよい。

【0078】

上記の工程によって得られる積層体（A）を2価以上の金属イオンを含む溶液（以下、溶液（M I）という場合がある）に接触させること（イオン化工程）によって、本発明のガスバリア性積層体を得られる。なお、イオン化工程は、本発明の効果を損なわない限り、どのような段階で行ってもよい。たとえば、イオン化工程は、包装材料の形態に加工する前あるいは加工した後に行ってもよいし、さらに包装材料中に内容物を充填して密封した後に行ってもよい。

【0079】

溶液（M I）は、溶解によって2価以上の金属イオンを放出する化合物（多価金属化合物）を、溶媒に溶解させることによって調製できる。溶液（M I）を調製する際に使用する溶媒としては、水を使用することが望ましいが、水と混和しうる有機溶媒と水との混合物であってもよい。そのような溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオ

キサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、 n -ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；グリセリン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタン等の有機溶媒を挙げることができる。

【0080】

多価金属化合物としては、本発明のガスバリア性積層体に関して例示した金属イオン（すなわち2価以上の金属イオン）を放出する化合物を用いることができる。たとえば、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸鉄（II）、塩化鉄（II）、酢酸鉄（III）、塩化鉄（III）、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸銅（II）、酢酸銅（III）、酢酸鉛、酢酸水銀（II）、塩化バリウム、硫酸バリウム、硫酸ニッケル、硫酸鉛、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン（ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ）、硫酸チタン（IV）などを用いることができる。多価金属化合物は、1種類のみを用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。好ましい多価金属化合物としては、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛が挙げられる。

【0081】

溶液（MI）における多価金属化合物の濃度は、特に制限されないが、好ましくは 5×10^{-4} 重量%～50重量%の範囲であり、より好ましくは 1×10^{-2} 重量%～30重量%の範囲であり、さらに好ましくは1重量%～20重量%の範囲である。

【0082】

溶液（MI）に積層体（A）を接触させる際において、溶液（MI）の温度は、特に制限されないが、温度が高いほどカルボキシル基含有重合体のイオン化速度が速い。好ましい温度は、たとえば30～140℃の範囲であり、好ましくは40℃～120℃の範囲であり、さらに好ましくは50℃～100℃の範囲である。

【0083】

溶液（MI）に積層体（A）を接触させた後、その積層体に残留した溶媒を除去することが望ましい。溶媒の除去の方法は、特に制限がなく、公知の方法を適用できる。具体的には、熱風乾燥法、熱ロール接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法といった乾燥法を単独で、または2種以上を組み合わせ適用できる。溶媒の除去を行う温度は、基材の流動開始温度よりも15～20℃以上低く、かつカルボン酸含有重合体の熱分解開始温度よりも15～20℃以上低い温度であれば特に制限されない。乾燥温度は、好ましくは80～200℃の範囲であり、より好ましくは100～180℃の範囲であり、さらに好ましくは110～180℃の範囲である。溶媒の除去は、常圧下または減圧下のいずれで実施してもよい。

【0084】

また、ガスバリア性積層体の表面の外観を損なわないためには、溶媒の除去を行う前または後に、積層体の表面に付着した過剰の多価金属化合物を除去することが好ましい。多価金属化合物を除去する方法としては、多価金属化合物が溶解していく溶剤を用いた洗浄が好ましい。多価金属化合物が溶解していく溶剤としては、溶液（MI）に用いることができる溶媒を用いることができ、溶液（MI）の溶媒と同一のものをを用いることが好ましい。

【0085】

本発明の製造方法では、積層体（A）または（B）に対して熱処理を施してもよい。熱処理は、塗工された溶液（S）の溶媒の除去がほぼ終了した後であれば、どの段階で行ってもよいが、イオン化工程を行う前の積層体（すなわち積層体（A））を熱処理することによって、表面の外観が良好なガスバリア性積層体が得られる。熱処理の温度は、好ましくは50℃～250℃の範囲であり、より好ましくは60～230℃の範囲であり、さら

に好ましくは80℃～210℃の範囲である。熱処理は、空气中、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下などで実施することができる。

【0086】

また、本発明の製造方法では、積層体(A)または(B)に、紫外線を照射してもよい。紫外線照射は、塗工された溶液(S)の溶媒の除去がほぼ終了した後であれば、いつ行ってもよい。その方法は、特に限定されず、公知の方法を適用できる。照射する紫外線の波長は、170～250nmの範囲であることが好ましく、170～190nmの範囲及び/又は230～250nmの範囲であることがより好ましい。また、紫外線照射に代えて、電子線やγ線などの放射線の照射を行ってもよい。

【0087】

熱処理と紫外線照射は、どちらか一方のみを行ってもよいし、両者を併用してもよい。熱処理及び/又は紫外線照射を行うことによって、積層体のガスバリア性能がより高度に発現する場合がある。

【0088】

本発明のガスバリア性積層体は、酸素、水蒸気、炭酸ガス、窒素等の気体に対して優れたバリア性を有し、その優れたバリア性を高湿度条件下でも屈曲条件に晒された後でも高度に保持し得る。さらに、レトルト処理を施したのちでも、優れたガスバリア性を示す。このように、本発明のガスバリア性積層体は、湿度等の環境条件に左右されない良好なガスバリア性を有し、屈曲条件に晒された後でも高いガスバリア性を示すため、様々な用途に適用できる。たとえば、本発明のガスバリア性積層体は、食品用包装材料(特にレトルト食品用包装材料)として特に有用である。また、本発明のガスバリア性積層体は、農薬や医薬などの薬品、精密材料などの産業資材、および衣料などを包装するための包装材料として用いることもできる。

【実施例】

【0089】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

【0090】

以下の実施例における測定および評価は、次に示す方法(1)～(8)によって実施した。なお、測定方法および評価方法についての以下の説明で用いられる略称は後述する場合がある。また、測定結果および評価結果については、実施例および比較例の説明のあとに掲載する表に記載する。

【0091】

(1) 貯蔵安定性

ガスバリア層の形成に使用する溶液(S)を調製した後(本発明の実施例では、ポリアクリル酸の水溶液への化合物(L)系成分の添加が完全に終了した後)、25℃で2日間静置した。この溶液の放置前後の粘度を、ブルックフィールド粘度計(B型粘度計、回転数:60rpm)を用いて測定した。そして、初期の粘度と2日後の粘度とから、粘度の増加率を算出した。

【0092】

(2) 酸素バリア性

ガスバリア層/AC/OPET(実施例11のみ、ガスバリア層/AC/OPET/AC/ガスバリア層)という構造を有する積層体について、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製「MOCON OX-TRAN10/50」)を用いて酸素透過度を測定した。具体的には、酸素供給側にガスバリア層が向き、キャリアガス側にOPET(実施例11ではもう一方のガスバリア層)が向くように積層体をセットし、温度20℃、酸素圧1気圧、キャリアガス圧力1気圧の条件下で、酸素透過度(単位:cc/m²・day・atm)を測定した。このとき、湿度は、65%RH、85%RH、95%RHの3条件を採用し、酸素供給側とキャリアガス側とを同一の湿度とした。

【0093】

(3) レトルト処理後の酸素バリア性

ガスバリア層／AC／OPET／接着剤／ONy／接着剤／PP（実施例11のみ、ガスバリア層／AC／OPET／AC／ガスバリア層／接着剤／ONy／接着剤／PP）という構造を有する積層体（サイズ：12cm×12cm）を2枚作製した。そして、その2枚をガスバリア層が外側になるように重ねあわせたのち、積層体の3辺をその端から5mmまでヒートシールした。ヒートシールされた2枚の積層体の間に蒸留水80gを注入したのち、残された第4辺を同様にヒートシールした。このようにして、蒸留水が中に入ったパウチを作製した。

【0094】

次に、そのパウチを、水道水又はイオン交換水で満たされたオートクレーブ中に浸漬し、120℃、30分の条件でレトルト処理を施した。レトルト処理後、加熱を停止し、内部温度が60℃になった時点で、オートクレーブからパウチを取り出し、20℃、85%RHに調湿された部屋でパウチを1時間放置した。その後、ヒートシールされた部分をはさみで切り取り、ガスバリア性積層体の表面に付着した水を紙タオルで軽く押し付けるように拭き取った。その後、20℃、85%RHに調湿された部屋にパウチを1週間放置し、得られた積層体の酸素透過度を測定することによって、レトルト処理後の酸素バリア性を評価した。

【0095】

酸素透過度は、酸素透過量測定装置（モダンコントロール社製「MOCON OX-TRAN 10/50」）を用いて測定した。具体的には、酸素供給側にガスバリア層が向きキャリアガス側にPPが向くように積層体をセットし、温度20℃、酸素供給側の湿度85%RH、キャリアガス側の湿度100%RH、酸素圧1気圧、キャリアガス圧力1気圧の条件下で酸素透過度（単位： $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）を測定した。なお、レトルト処理に用いた水道水中のカルシウム金属の濃度は15ppmであった。また、イオン交換水中には金属原子が含まれていないことを確認した。なお、以下の実施例および比較例では、特に断り書きがなければ、水道水を利用してレトルト処理を行った。

【0096】

(4) 引張り強伸度

上記の(2)酸素バリア性の評価用に作製した積層体から、1.5cm×1.5cmのサンプルを切り取り、JIS K7127に準拠した方法で、引張り強伸度を測定した。

【0097】

(5) 落下破袋強さ

上記の(3)レトルト処理後の酸素バリア性の評価用に作製したパウチを用いて、落下破袋強さを求めた。すなわち、上記(3)の評価で行ったレトルト処理と同様のレトルト処理をパウチに対して行ったのち、オートクレーブからパウチを取り出し、20℃、85%RHに調湿された部屋でパウチを1時間放置した。このパウチを、高さ1.5mに持ち上げ、パウチが床面と平行になるようにし、落下させた。パウチが裂けて内部から水が漏れるまで、落下を繰り返し、水が漏れるまでの落下回数を求めた。1種類の積層体について10個のパウチを準備し、10個の落下回数の平均を落下破袋強さの値とした。

【0098】

(6) 表面外観

上記の(2)酸素バリア性の評価用に作製した積層体について、目視によって、透明性や、ガスバリア層の凹凸などの表面状態を観察した。透明で表面が平滑な場合については「非常に良好(◎)」、やや曇りがあるが実用上問題がなく表面状態が良好な場合については「良好(○)」、不透明であるか、凹凸が発生するなど表面状態が良好でない場合については「不良(×)」と判定した。

【0099】

(7) 金属イオンによるカルボキシル基の中和度（イオン化度）

上記の(2)酸素バリア性の評価用に作製した積層体と、(3)レトルト処理後の酸素バリア性の評価用に作製したレトルト処理後の積層体とについて、フーリエ変換赤外分光

光度計（株式会社島津製作所製、8200PC）を用いて、ATR（全反射測定）のモードで、ガスバリア層に含まれるC=O伸縮振動のピークを観察した。イオン化前のカルボン酸含有重合体のカルボキシル基のC=O伸縮振動に帰属されるピークは 1600 cm^{-1} ～ 1850 cm^{-1} の範囲に観察され、イオン化された後のカルボキシル基のC=O伸縮振動は 1500 cm^{-1} ～ 1600 cm^{-1} の範囲に観察された。そして、それぞれの範囲における最大の吸光度からその比を算出し、その比と予め下記の方法で作成した検量線とを用いてイオン化度を求めた。

【0100】

〔検量線の作成〕

数平均分子量150,000のポリアクリル酸を蒸留水に溶解し、所定量の水酸化ナトリウムでカルボキシル基を中和した。得られたポリアクリル酸の中和物の水溶液を、基材上に、イオン化度の測定の対象となる積層体のガスバリア層と同じ厚さになるようにコートし、乾燥させた。基材には、2液型のアンカーコート剤（三井武田ケミカル株式会社製、タケラック3210（商品名）およびタケネートA3072（商品名）、以下ACと略記することがある）を表面にコートした延伸PETフィルム（東レ株式会社製、ルミラー（商品名）。厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ 。以下、「OPET」と略記することがある）を用いた。このようにして、カルボキシル基の中和度が、0～100モル%間で10モル%ずつ異なる11種類の標準サンプル〔積層体（ポリアクリル酸の中和物からなる層／AC／OPET）〕を作製した。これらのサンプルについて、フーリエ変換赤外分光光度計（島津製作所製、8200PC）を用いて、ATR（全反射測定）のモードで、赤外吸収スペクトルを測定した。そして、ポリアクリル酸の中和物からなる層に含まれるC=O伸縮振動に対応する2つのピーク、すなわち、 1600 cm^{-1} ～ 1850 cm^{-1} の範囲に観察されるピークと 1500 cm^{-1} ～ 1600 cm^{-1} の範囲に観察されるピークとについて、吸光度の最大値の比を算出した。そして、算出した比と、各標準サンプルのイオン化度とを用いて検量線を作成した。

【0101】

（8）無機成分含有率

イオン化処理前のガスバリア層の無機成分含有率を、上述した方法、すなわち仕込み原料の重量から算出する方法で算出した。

【0102】

<実施例1>

（イ）数平均分子量150,000のポリアクリル酸（PAA）を蒸留水で溶解し、その後、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の1.5モル%を中和し、水溶液中の固形分濃度が10重量%であるポリアクリル酸水溶液を得た。

【0103】

次に、テトラメトキシシラン（TMOS）68.4重量部をメタノール82.0重量部に溶解し、続いてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.6重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1N（0.1規定）の塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10°C で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水185重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液634重量部に速やかに添加し、溶液（S1）を得た。この溶液（S1）について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

【0104】

（ロ）一方、2液型のアンカーコート剤（AC；三井武田ケミカル株式会社製タケラック3210（商品名）およびタケネートA3072（商品名））を、延伸PETフィルム（OPET；東レ株式会社製、ルミラー（商品名））上にコートし、乾燥させることによってアンカーコート層を有する基材（AC／OPET）を作製した。この基材のアンカーコート層上に、乾燥後の厚さが $2\text{ }\mu\text{m}$ になるようにバーコーターによって溶液（S1）をコートしたのち、 80°C で5分間乾燥し、その後さらに、乾燥空气中で 200°C で5分間熱処理を施した。このようにして、無色透明で外観良好なガスバリア層を有する積層体（

ガスバリア層 ($2\mu\text{m}$) / AC / OPET ($12\mu\text{m}$) を得た (以下、この積層体を積層体 (1) という場合がある)。

【0105】

(ハ) 次に、濃度が10重量%となるように酢酸カルシウムを蒸留水に溶解し、この水溶液を80℃に保温した。そして、この水溶液 (80℃; MI-1) に、上記で得られた積層体 (1) を約20秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出して、80℃に調整された蒸留水で該積層体の表面を洗浄し、その後、80℃で5分間乾燥して、本発明の積層体 (B-1) を得た。該積層体 (B-1) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の60モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体 (B-1) の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

【0106】

(ニ) さらに、延伸ナイロンフィルム (ユニチカ株式会社製、エンブレム (商品名)、厚さ $15\mu\text{m}$ 、以下 ONy と略記することがある)、及びポリプロピレンフィルム (トーセロ株式会社製、RXC-18 (商品名)、厚さ $50\mu\text{m}$ 、以下 PP と略記することがある) 上に、それぞれ2液型の接着剤 (東洋モートン株式会社製、AD-385 (商品名) および A-50 (商品名)) をコートして乾燥したものを準備し、上記積層体 (B-1; ガスバリア層 / AC / OPET) とラミネートした。このようにして、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-1-1) を得た。該積層体を用い、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は92モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0107】

<実施例2>

まず、実施例1で説明した積層体 (1) を作製した。一方、濃度が10重量%となるように酢酸マグネシウムを蒸留水に溶解して水溶液を調製し、その水溶液を80℃に保温した。この水溶液 (80℃; MI-2) に積層体 (1) を、約20秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出し、80℃に調整された蒸留水で該積層体の表面を洗浄し、その後80℃で5分間乾燥して、本発明の積層体 (B-2) を得た。該積層体 (B-2) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の64モル%がマグネシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体 (B-2) の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0108】

さらに、積層体 (B-2) を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-2-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は88モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0109】

<実施例3>

まず、実施例1で説明した積層体 (1) を作製した。一方、濃度が10重量%となるように酢酸亜鉛を蒸留水に溶解して水溶液を調製し、その水溶液を80℃に保温した。この水溶液 (80℃; MI-3) に積層体 (1) を、約20秒浸漬した。浸漬後、該積層体を取り出し、80℃に調整された蒸留水で該積層体の表面を洗浄し、その後80℃で5分間乾燥して、本発明の積層体 (B-3) を得た。該積層体 (B-3) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結

果、カルボキシル基の60モル%が亜鉛イオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-3)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

【0110】

さらに、積層体(B-3)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONY/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-3-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は90モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0111】

<実施例4>

(イ) 数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

【0112】

次に、テトラメトキシシラン(TMOS)68.4重量部をメタノール82.0重量部に溶解し、続いてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.6重量部を溶解した後、蒸留水5.13重量部と0.1Nの塩酸12.7重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら10℃で1時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水185重量部で希釈した後、攪拌下の上記10重量%ポリアクリル酸水溶液634重量部に速やかに添加し、溶液(S2)を得た。この溶液(S2)について、上述した方法で貯蔵安定性を評価した。

【0113】

(ロ) 次に、溶液(S1)の代わりに溶液(S2)を用いることを除いて、実施例1と同じ方法で積層体(ガスバリア層(2μm)/AC/OPET(12μm))を作製した(以下、この積層体を積層体(2)という場合がある)。積層体(2)におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0114】

(ハ) 得られた積層体(2)に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液(MI-1)を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを80℃に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃で5分間乾燥して本発明の積層体(B-4)を得た。積層体(B-4)について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の63モル%がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体(B-4)の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0115】

(ニ) さらに、積層体(B-4)を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONY/接着剤/PPという構造を有する積層体(B-4-1)を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は92モル%であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0116】

<実施例5>

(イ) 数平均分子量150,000のポリアクリル酸(PAA)を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が10重量%のポリアクリル酸水溶液を得た。

【0117】

次に、テトラメトキシシラン(TMOS)60.8重量部をメタノール88.0重量部に溶解し、続いてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン27.2重量部を溶解し

た後、蒸留水 5.20 重量部と 0.1 N の塩酸 12.9 重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10℃ で 1 時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水 239 重量部で希釈した後、攪拌下の上記 10 重量% ポリアクリル酸水溶液 567 重量部に速やかに添加し溶液 (S3) を得た。この溶液 (S3) の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

【0118】

(ロ) 次に、溶液 (S1) の代わりに溶液 (S3) を用いることを除いて、実施例 1 と同じ方法で積層体 (ガスバリア層 (2 μm) / AC / OPET (12 μm)) を作製した (以下、この積層体を積層体 (3) という場合がある)。積層体 (3) におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0119】

(ハ) 得られた積層体 (3) に対して、実施例 1 と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液 (MI-1) を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80℃ に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃ で 5 分間乾燥して本発明の積層体 (B-5) を得た。積層体 (B-5) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の 55 モル% がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体 (B-5) の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0120】

(ニ) さらに、積層体 (B-5) を用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-5-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 87 モル% であり、レトルト処理後の酸素透過度は 0.2 cc / m² · day · atm 未満と非常に良好な値を示した。

【0121】

<実施例 6>

(イ) 数平均分子量 150,000 のポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度 10 重量% のポリアクリル酸水溶液を得た。

【0122】

次に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 36.3 重量部を、メタノール 36.3 重量部に溶解した後、蒸留水 1.55 重量部と 0.1 N の塩酸 3.84 重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10℃ で 1 時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水 179 重量部で希釈した後、攪拌下の上記 10 重量% ポリアクリル酸水溶液 743 重量部に速やかに添加し、溶液 (S4) を得た。この溶液 (S4) の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

【0123】

(ロ) 次に、溶液 (S1) の代わりに溶液 (S4) を用いることを除いて、実施例 1 と同じ方法で積層体 (ガスバリア層 (2 μm) / AC / OPET (12 μm)) を作製した (以下、この積層体を積層体 (4) という場合がある)。積層体 (4) におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0124】

(ハ) 得られた積層体 (4) に対して、実施例 1 と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液 (MI-1) を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80℃ に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃ で 5 分間乾燥して本発明の積層体 (B-6) を得た。積層体 (B-6) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の 70 モル% がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体 (B-6) の酸素バリア性、表面外観、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0125】

(二) さらに、積層体 (B-6) を用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-6-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 95 モル % であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0126】

<実施例 7>

(イ) 数平均分子量 150,000 のポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が 10 重量 % のポリアクリル酸水溶液を得た。

【0127】

次に、テトラメトキシシラン (TMOS) 45.6 重量部をメタノール 54.6 重量部に溶解し、続いて γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 9.07 重量部を溶解した後、蒸留水 3.42 重量部と 0.1 N の塩酸 8.44 重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10℃ で 1 時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水 123 重量部で希釈した後、攪拌下の上記 10 重量 % ポリアクリル酸水溶液 756 重量部に速やかに添加し、溶液 (S5) を得た。この溶液 (S5) の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

【0128】

(ロ) 次に、溶液 (S1) の代わりに溶液 (S5) を用いることを除いて実施例 1 と同じ方法で、積層体 (ガスバリア層 ($2 \mu\text{m}$) / AC / OPET ($12 \mu\text{m}$)) を作製した (以下、この積層体を積層体 (5) という場合がある)。積層体 (5) におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0129】

(ハ) 得られた積層体 (5) に対して、実施例 1 と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液 (MI-1) を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80℃ に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後、80℃ で乾燥して本発明の積層体 (B-7) を得た。積層体 (B-7) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の 67 モル % がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体 (B-7) の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0130】

(ニ) さらに、積層体 (B-7) を用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-7-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 93 モル % であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0131】

<実施例 8>

(イ) 数平均分子量 150,000 のポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が 10 重量 % のポリアクリル酸水溶液を得た。

【0132】

次に、テトラメトキシシラン (TMOS) 68.4 重量部をメタノール 78.7 重量部に溶解し、続いて γ -アミノプロピルトリメトキシシラン 10.3 重量部を溶解した後、蒸留水 5.13 重量部と 0.1 N の塩酸 12.7 重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10℃ で 1 時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水 158 重量部で希釈した後、攪拌下の上記 10 重量 % ポリアクリル酸水溶液 667 重量部に速やかに添加し、溶液 (S6) を得た。溶液 (S6) の貯蔵安定性について、上述した

方法で評価した。

【0133】

(ロ) 次に、溶液 (S1) の代わりに溶液 (S6) を用いることを除いて、実施例 1 と同じ方法で、積層体 (ガスバリア層 ($2\mu\text{m}$) / AC / OPET ($12\mu\text{m}$)) を作製した (以下、この積層体を積層体 (6) という場合がある)。積層体 (6) におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0134】

(ハ) 得られた積層体 (6) に対して、実施例 1 と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液 (MI-1) を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後 80°C で 5 分間乾燥して本発明の積層体 (B-8) を得た。積層体 (B-8) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の 62 モル% がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体 (B-8) の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0135】

(ニ) さらに、積層体 (B-8) を用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-8-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 88 モル% であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0136】

<実施例 9>

(イ) 数平均分子量 150,000 のポリアクリル酸 (PAA) と、ポリビニルアルコール (株式会社クラレ製、PVA-105 (商品名); 粘度平均重合度 500) とを重量比が 97:3 となるように蒸留水に溶解した。次に、アンモニア水を加えて、ポリアクリル酸のカルボキシル基の 1.5 モル% を中和した。このようにして、水溶液中の固形分濃度が 10 重量% であり、ポリアクリル酸とポリビニルアルコールとを含む高分子水溶液を得た。

【0137】

次に、テトラメトキシシラン (TMOS) 68.4 重量部をメタノール 82.0 重量部に溶解し、続いて γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 13.6 重量部を溶解した後、蒸留水 5.13 重量部と 0.1N の塩酸 12.7 重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10°C で 1 時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水 185 重量部で希釈した後、攪拌下の上記高分子水溶液 634 重量部に速やかに添加し、溶液 (S7) を得た。この溶液 (S7) の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

【0138】

(ロ) 次に、溶液 (S1) の代わりに溶液 (S7) を用いることを除いて実施例 1 と同じ方法で、積層体 (ガスバリア層 ($2\mu\text{m}$) / AC / OPET ($12\mu\text{m}$)) を作製した (以下、この積層体を積層体 (7) という場合がある)。積層体 (7) におけるガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0139】

(ハ) 得られた積層体 (7) に対して、実施例 1 と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液 (MI-1) を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後 80°C で 5 分間乾燥して本発明の積層体 (B-9) を得た。積層体 (B-9) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の 58 モル% がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体 (B-9) の酸素バ

リア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0140】

(二) さらに、積層体 (B-9) を用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-9-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 91 モル% であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0141】

<実施例 10>

(イ) 数平均分子量 150,000 のポリアクリル酸 (PAA) と、でんぶん (和光純薬工業株式会社製の可溶性でんぶん) とを重量比 97:3 となるように蒸留水に溶解した。次に、アンモニア水を加えてポリアクリル酸のカルボキシル基の 1.5 モル% を中和した。このようにして、水溶液中の固形分濃度が 10 重量% であり、ポリアクリル酸とでんぶんを含む高分子水溶液を得た。

【0142】

次に、テトラメトキシシラン (TMOS) 68.4 重量部をメタノール 82.0 重量部に溶解し、続いて γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 13.6 重量部を溶解した後、蒸留水 5.13 重量部と 0.1 N の塩酸 12.7 重量部とを加えてゾルを調製し、これを攪拌しながら 10℃ で 1 時間、加水分解および縮合反応を行った。得られたゾルを蒸留水 185 重量部で希釈した後、攪拌下の上記高分子水溶液 634 重量部に速やかに添加し溶液 (S8) を得た。この溶液 (S8) の貯蔵安定性について、上述した方法で評価した。

【0143】

(ロ) 次に、溶液 (S1) の代わりに溶液 (S8) を用いることを除いて実施例 1 と同じ方法で、積層体 (ガスバリア層 ($2 \mu\text{m}$) / AC / OPET ($12 \mu\text{m}$)) を作製した。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった (以下、この積層体を積層体 (8) という場合がある)。

【0144】

(ハ) 得られた積層体 (8) に対して、実施例 1 と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液 (MI-1) を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80℃ に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後 80℃ で 5 分間乾燥して本発明の積層体 (B-10) を得た。積層体 (B-10) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の 57 モル% がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体 (B-10) の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0145】

(ニ) さらに、積層体 (B-10) を用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層 / AC / OPET / 接着剤 / ONy / 接着剤 / PP という構造を有する積層体 (B-10-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 92 モル% であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0146】

<実施例 11>

(イ) まず、実施例 1 と同じ方法で溶液 (S1) を作製した。この溶液 (S1) を用いて、基材 (OPET) 上に以下の方法でガスバリア層を形成した。

【0147】

まず、延伸PETフィルム（OPET；東レ株式会社製、ルミラー（商品名））の片面に2液型のアンカーコート剤（AC；三井武田ケミカル株式会社製、タケラック3210（商品名）およびタケネートA3072（商品名））を塗布して乾燥した。このアンカーコート剤層の上に、乾燥後の厚さが $1\mu\text{m}$ になるようにバーコーターによって溶液（S1）をコートし、 80°C で5分間乾燥した。その後、延伸PETフィルムの他方の面に上記と同じ2液型のアンカーコート剤を塗布して乾燥した。このアンカーコート剤層の上に、乾燥後の厚さが $1\mu\text{m}$ になるようにバーコーターによって溶液（S1）をコートし、 80°C で5分間乾燥した。その後、乾燥空気中で 200°C で5分間熱処理を施し、ガスバリア層（ $1\mu\text{m}$ ）／AC／OPET（ $12\mu\text{m}$ ）／AC／ガスバリア層（ $1\mu\text{m}$ ）という構造を有する積層体を得た。ガスバリア層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0148】

（ロ）得られた積層体に対して、実施例1と同じ条件で、酢酸カルシウム水溶液（MI-1）を用いてイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後 80°C で5分間乾燥して本発明の積層体（B-11）を得た。積層体（B-11）について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の61モル％がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。また、積層体（B-11）の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について上述した方法で評価した。

【0149】

（ハ）さらに、積層体（B-11）を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層／AC／OPET／AC／ガスバリア層／接着剤／ONy／接着剤／PPという構造を有する積層体（B-11-1）を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後の最外層のイオン化度は90モル％であり、レトルト処理後の酸素透過度は $0.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満と非常に良好な値を示した。

【0150】

<実施例12>

まず、実施例1で説明した積層体（1）を作製した。そして、この積層体（1）に対して、酢酸カルシウム水溶液に積層体（1）を浸漬する時間を約1秒としたことを除いて、実施例1と同じ条件でイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、その後 80°C で5分間乾燥して本発明の積層体（B-12）を得た。積層体（B-12）について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の5モル％がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体（B-12）の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

【0151】

さらに、積層体（B-12）を用いて、実施例1と同じ方法で、ガスバリア層／AC／OPET／接着剤／ONy／接着剤／PPという構造を有する積層体（B-12-1）を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は5モル％であった。レトルト処理後の酸素透過度は $60\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。なお、本実施例では、レトルト処理は蒸留水を用いて実施した。

【0152】

<実施例13>

まず、実施例1で説明した積層体（1）を作製した。そして、酢酸カルシウム水溶液（MI-1）に積層体（1）を浸漬する時間を20秒から3秒に変更したことを除いて、実施例1と同じ条件で積層体（1）に対してイオン化処理を行った。次いで、過剰の酢酸カルシウムを 80°C に調整された蒸留水で洗浄して除去し、さらに 80°C で5分間乾燥して

本発明の積層体 (B-13) を得た。積層体 (B-13) について、ガスバリア層中のポリアクリル酸のカルボキシル基の中和度を上記の方法によって測定した。その結果、カルボキシル基の 15 モル% がカルシウムイオンで中和されていることが分かった。このようにして得られた積層体 (B-13) の酸素バリア性、表面外観、引張り強伸度、および無機成分含有率について、上述した方法で評価した。

【0153】

さらに、積層体 (B-13) を用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONY/接着剤/PP という構造を有する積層体 (B-13-1) を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 15 モル% であった。レトルト処理後の酸素透過度は $12 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と良好な値を示した。なお、本実施例では、レトルト処理は、蒸留水を用いて実施した。

【0154】

<比較例 1>

実施例 4 で作製した積層体 (2) を、イオン化処理することなく、そのまま用いて、実施例 1 と同じ方法で、ガスバリア層/AC/OPET/接着剤/ONY/接着剤/PP という構造を有する積層体を作製した。該積層体について、落下破袋強さ、レトルト処理後のイオン化度、およびレトルト処理後の酸素透過度を測定した。レトルト処理後のイオン化度は 0 % であった。レトルト処理後の酸素透過度は $87 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、実施例の積層体と比較すると特性が劣っていた。なお、本比較例では、レトルト処理は、蒸留水を用いて実施した。また、後述の表 2 には、積層体 (2) について、酸素バリア性、表面外観、引張り強度、および無機成分含有率の評価を行った結果も示している。

【0155】

<比較例 2>

数平均分子量 150,000 のポリアクリル酸 (PAA) を蒸留水で溶解し、水溶液中の固形分濃度が 10 重量% のポリアクリル酸水溶液を得た。

【0156】

次に、溶液 (S1) の代わりに上記 10 重量% ポリアクリル酸水溶液を用いることを除いて、実施例 1 と同じ方法で、積層体 (ポリアクリル酸 ($2 \mu\text{m}$)/AC/OPET ($12 \mu\text{m}$)) を作製した。ポリアクリル酸層は、無色透明で表面の外観が良好であった。

【0157】

次に、濃度が 10 重量% となるように酢酸カルシウムを蒸留水に溶解し、この水溶液を 80°C に保温した。そして、この水溶液 (80°C) に、該積層体を浸漬したところ、ポリアクリル酸層の一部が溶解したため、それ以上の評価を中断した。

【0158】

以上の実施例および比較例の製造条件を表 1 に示す。また、評価結果および測定結果を表 2 に示す。

【0159】

【表 1】

例	カルボン酸 含有重合体	添加重合体		無機成分 含有率 [重量%]	1価イオン		化合物(B)		化合物(A)		多価金属イオン	
		添加 重合体	添加量 [重量%]		イオン種	添加量 [モル%]	種類	種類	種類	添加量 [モル%]	イオン種	中和度
実施例1	PAA	—	—	30	NH ⁴⁺	1.5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	60	
実施例2	PAA	—	—	30	NH ⁴⁺	1.5	TMOS	a-1	10	Mg ²⁺	64	
実施例3	PAA	—	—	30	NH ⁴⁺	1.5	TMOS	a-1	10	Zn ²⁺	60	
実施例4	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	63	
実施例5	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	20	Ca ²⁺	55	
実施例6	PAA	—	—	8	—	—	—	a-1	100	Ca ²⁺	70	
実施例7	PAA	—	—	20	—	—	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	67	
実施例8	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-2	10	Ca ²⁺	62	
実施例9	PAA	PVA	3	30	NH ⁴⁺	1.5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	58	
実施例10	PAA	でんぷん	3	30	NH ⁴⁺	1.5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	57	
実施例11	PAA	—	—	30	NH ⁴⁺	1.5	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	61	
実施例12	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	5	
実施例13	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	10	Ca ²⁺	15	
比較例1	PAA	—	—	30	—	—	TMOS	a-1	10	—	—	
比較例2	PAA	—	—	0	—	—	—	—	—	Ca ²⁺	—	

a-1: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

a-2: γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

(*) 化合物 (A) と化合物 (B) の合計に対する化合物 (A) の割合 [(化合物 (A)) / (化合物 (A) + 化合物 (B))]

【0160】

【表 2】

例	溶液(S) 粘度増加率 (%)	酸素透過度 (cc/m ² ·day·atm)			レトルト処理後 酸素透過度 (cc/m ² ·day·atm)	表面外観	落下破袋強さ (回)	引張り強伸度	
		65%RH	85%RH	95%RH				強度 (MPa)	伸度 (%)
実施例1	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	◎	115	140	220
実施例2	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	◎	117	140	200
実施例3	2	0.4	0.4	0.5	0.2>	◎	110	130	220
実施例4	0	0.2	0.2	0.2	0.2>	○	101	140	220
実施例5	0	0.5	0.5	0.6	0.2>	◎	94	120	180
実施例6	0	0.2	0.2	0.2	0.2>	◎	82	100	160
実施例7	0	0.4	0.4	0.5	0.2>	◎	96	120	170
実施例8	1	0.8	0.8	1.0	0.2>	○	98	140	200
実施例9	1	0.2	0.2	0.2	0.2>	◎	134	160	240
実施例10	1	0.2	0.2	0.2	0.2>	○	137	160	230
実施例11	2	0.7	0.7	0.8	0.2>	○	98	130	190
実施例12	2	35	45	68	60	○	121	140	200
実施例13	2	11	13	25	12	○	110	160	210
比較例1	1	38	52	83	87	○	112	140	200
比較例2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表2に示すように、実施例1～13のガスバリア性積層体(積層体(B-1)～(B-13))は、いずれの湿度条件下でも、イオン化処理を行っていない積層体(2)(比較例1)より高い酸素バリア性を示した。特に、実施例1～11および13(中でも実施例1～11)のガスバリア性積層体(積層体(B-1)～(B-11)および積層体(B-13)、中でも積層体(B-1)～(B-11))は、湿度に依存することなく、いずれの条件下でも高い酸素バリア性を示した。また、これらの積層体は、透明かつ表面外観が良好であった。さらに、これらの積層体は、ガスバリア層が形成されていないOPE T単層のフィルムと比較して、引張り強伸度も劣ることがなく、良好な特性を示した。

【0161】

また、表2に示すように、実施例1～13のガスバリア性積層体(積層体(B-1-1)～(B-13-1))は、比較例1のガスバリア性積層体と比較して、レトルト処理後

も酸素バリア性が高かった。特に、実施例 1～11 および 13（中でも実施例 1～11）の積層体では、レトルト処理後の酸素バリア性が非常に高かった。

【0162】

さらに、実施例 1～13 で製造される多層構成のガスバリア性積層体（積層体（B-1-1）～（B-13-1））は、落下破袋強さが高く、耐屈曲性が良好であることが分かる。

【0163】

また、表 2 に示すように、溶液（S1）～（S8）は、いずれも、2 日経ても粘度変化がほとんど認められなかった。

【0164】

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【産業上の利用可能性】

【0165】

本発明は、ガスバリア性が要求される積層体およびその製造方法に適用できる。本発明のガスバリア性積層体は、特に、湿度にかかわらず高い酸素バリア性を示し、レトルト処理を施した後も高い酸素バリア性を示す。このため、本発明のガスバリア性積層体は、食品、医薬、医療器材、機械部品、衣料等の包装材料として有効に使用され、高湿度下におけるガスバリア性が要求されるような食品包装用途に特に有効に使用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿度に依存せずに高い酸素バリア性を発現し、レトルト処理を施したのちでも高い酸素バリア性を発現し、且つ強度および透明性に優れたガスバリア性積層体、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材と、基材の少なくとも一方の面に積層された層とを含み、その層は、ハロゲン原子およびアルコキシ基から選ばれる少なくとも1つの特性基が結合した金属原子を含む少なくとも1種の化合物（L）の加水分解縮合物と、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含有する重合体の中和物とを含む組成物からなる。そして、上記少なくとも1つの官能基に含まれる-COO-基の少なくとも一部が2価以上の金属イオンで中和されている。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 3 8 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
氏 名	株式会社クラレ